



KAISERLICHES



PATENTAMT.

## PATENTSCHRIFT

— № 262327 —

KLASSE 12<sup>p</sup>. GRUPPE 2.

AUSGEGEBEN DEN 9. JULI 1913.

DR. WALTER MADELUNG IN CHARLOTTENBURG.

Verfahren zur Darstellung von in  $\alpha$ -Stellung substituierten Indolen.

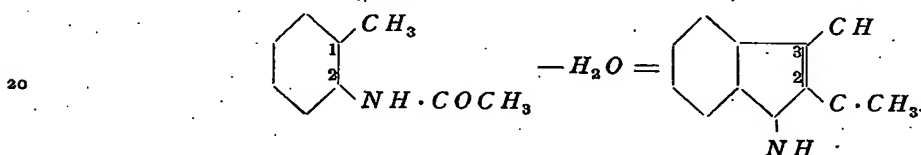
Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Februar 1912 ab.

Eine Synthese von Indolderivaten durch Wasserentziehung aus acidylierten aromatischen Aminen mit o-ständigem Alkylrest ist bisher nur von Maüthner und Suida (Monatshefte f. Chemie 7 [1886], S. 230/231 bzw. 237/238) versucht worden. Diese Forscher beobachteten Bildung von Indol bzw. von Indolderivaten bei der Zinkstaubdestillation von Acet-o-toluid, Form-o-toluid und Oxal-o-toluid und bei der trocknen Destillation von oxal-o-toluidsauerm Barium. Diese auf pyrogenen Reaktionen beruhenden Verfahren kommen wegen der geringen Ausbeute für technische Zwecke nicht in Betracht.

Es wurde nun gefunden, daß bei den Mono-acidylderivaten der in o-Stellung methylierten

aromatischen Amine, mit Ausnahme der Formylderivate, glatte Wasserabspaltung erfolgt, wenn man sie bei Gegenwart alkalischer, nicht verseifend wirkender Kondensationsmittel auf höhere Temperaturen, zweckmäßig zwischen 340 bis 380°, erhitzt.

In diesem Falle entstehen die betreffenden Indolderivate unter sonst geeigneten Bedingungen meist in recht guter Ausbeute. Man erhält die Indolderivate zunächst in Form ihrer Metallverbindungen, die alsdann durch Wasser leicht in die freien Basen zersetzt werden. Die Reaktion verläuft, beispielsweise bei Verwendung von 2-Acetyl-amino-1-methylbenzol, im Sinne der folgenden Gleichung:



Als Kondensationsmittel kommen vorzugsweise in Betracht die Oxyde der Erdalkalien, wegen der guten Ausbeute besonders auch die Alkoholate der Alkalimetalle.

Es empfiehlt sich, wegen der Empfindlichkeit der entstehenden Verbindungen gegen Oxydationsmittel unter Ausschluß von Luft-sauerstoff zu arbeiten. Die Aufarbeitung der Reaktionsschmelzen erfolgt in üblicher Weise. Die entstandenen Verbindungen sollen als Ausgangsstoffe für Farbstoffe und als Riechstoffe bzw. als Zwischenprodukte für solche Verwendung finden.

## Beispiel I.

Darstellung von  $\alpha$ -Methylindol.

1 Gewichtsteil 1-Methyl-2-acetylaminobenzol wird mit 3 Gewichtsteilen Bariumoxyd unter Ausschluß von Sauerstoff auf etwa 360° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist  $\alpha$ -Methylindol von bekannten Eigenschaften.

## Beispiel II.

Darstellung von  $\alpha$ -Phenylindol.

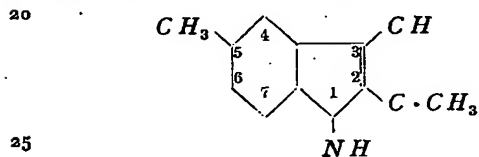
1 Gewichtsteil 1-Methyl-2-benzoylaminobenzol, Schmelzp. 142 bis 143° (Beilstein, 3. Aufl.,

Bd. II, S. 1164; Brückner, Annalen 205 [1886], S. 130), wird mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumäthylat unter Ausschluß von Sauerstoff während weniger Minuten auf etwa 360° 5 erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist  $\alpha$ -Phenylindol (vgl. Ber. 19 [1886], S. 1063).

### Beispiel III.

#### 10 Darstellung von 2·5-Dimethylindol.

Kristallalkohol enthaltendes Natriumäthylat aus 1 Teil Natrium wird mit 5 Teilen 1·3-Dimethyl-4-acetylaminobenzol vom Schmelzp. 120° (Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, S. 543; Nöling und Forel, Berichte d. Deutsch. chem. 15 Ges. 18 [1885], S. 2677) unter Ausschluß von Sauerstoff auf 360° erhitzt, bis der gesamte Alkohol abdestilliert ist. Das Reaktionsprodukt ist 2·5-Dimethylindol



von bekannten Eigenschaften.

### Beispiel IV.

#### 30 Darstellung von $\alpha$ -Indolcarbonsäure.

1 Teil Natrium und 5 Teile 1-methylbenzol-2-oxaminsäures Kalium (Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, S. 466; Mauthner und Suida, Monatsh. f. Chemie 7 [1886], S. 234) werden in überschüssigem Alkohol gelöst und nach dem Abdestillieren des Alkohols bei Ausschluß von Sauerstoff auf 360° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist Indol-2-carbonsäure von be- 40 kannten Eigenschaften.

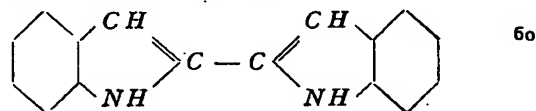
### Beispiel V.

#### Darstellung von $\alpha$ · $\alpha$ <sup>1</sup>-Diindyl.

45 2 Teile Natrium werden in überschüssigem Amylalkohol gelöst und der größte Teil des

Alkohols abdestilliert. Sodann fügt man 5 Teile 1·1'-Dimethyl-2·2'-oxalylaminobenzol (Oxal-o-toluid), Schmelzp. 210° (Beilstein, 3. Aufl., Bd. II, S. 466; Ladenburg, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 10 [1877], S. 1129), hinzu und erhitzt unter Ausschluß von Sauerstoff auf 360°, bis sämtlicher Amylalkohol abdestilliert ist. Das Reaktionsprodukt ist das bisher noch nicht bekannte 55  $\alpha$ · $\alpha$ <sup>1</sup>-Diindyl.

Die neue Verbindung besitzt die nachstehende Zusammensetzung:



Das Produkt kann somit als Muttersubstanz des Indigos bezeichnet werden. Es ist eine 65 fein kristallisierte, gelbliche, in reinem Zustande in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, die unter vorher beginnender Zersetzung gegen 300° schmilzt. Mit Pikrinsäure erhält man aus Alkohol ein violett-schimmerndes dunkelbraunes Pikrat, welches in verfilzten Nadelchen kristallisiert. Es 70 enthält 2 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Diindyl und schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Ein mit einer Lösung des  $\alpha$ · $\alpha$ <sup>1</sup>-Diindyls getränkter Fichtenspan färbt sich im Salzsäuredampf sofort blauschwarz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung orangefarbig. 75 Versetzt man eine Eisessiglösung des Diindyls mit etwas Wasserstoffsuperoxyd, so wird die Lösung kräftig rot gefärbt. 80

### PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von in  $\alpha$ -Stellung substituierten Indolen, darin bestehend, 85 daß man N-Monoacylderivate aromatischer, in o-Stellung methylsubstituierter Amine, mit Ausnahme der Formyl-derivate, mit alkalischen, nicht verseifend wirkenden Kondensationsmitteln, wie Erdalkalioxyden oder 90 Alkalialkoholaten auf höhere Temperaturen, zweckmäßig unter Luftabschluß, erhitzt.